

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-282932

(43)Date of publication of application : 29.10.1993

(51)Int.Cl.

H01B 12/06

C01G 1/00

C30B 29/22

H01B 13/00

H01L 39/24

(21)Application number : 04-081155

(71)Applicant : FUJIKURA LTD

CHUBU ELECTRIC POWER CO INC

(22)Date of filing : 02.04.1992

(72)Inventor : AOKI SHINYA

YAMAGUCHI TAICHI

KAGAWA AKIRA

IIJIMA YASUHIRO

KONO TSUKASA

NAGAYA SHIGEO

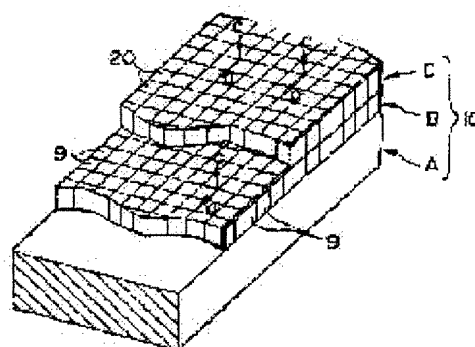
INOUE TOSHIO

(54) OXIDE SUPERCONDUCTIVE CONDUCTOR AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the crystalline orientation of crystal grains of a thin film, and to improve the critical current density by forming a polycrystalline thin film and an oxide superconductive layer on a base material in order and by having (a) axes or (b) axes oriented with each other, respectively, in the conductive layer.

CONSTITUTION: Ions are radiated at an angle of approximately 45 degrees, on a base material A by using a YSZ target, and a polycrystalline thin film B is formed. A plurality of fine crystals 9 of cubic system structure are connected with each other and are thus integrated together through the crystal grain boundary, in the thin film B. A (c) axis of crystal grains 9 is oriented vertically on the upper surface of the base material A, while the (a) axes and (b) axes are in-plane oriented in the same direction, respectively. The connection and integration are made at a grain boundary inclination angle of no more than 30 degrees. The base material A on which the thin film B is formed, undergoes chemical reaction with a material compound and an oxygen gas in a reaction chamber, and an oxide superconductor layer C is thus formed. Each crystalline axis of the conductive layer C is grown and adjusted to the thin film B, and is thus crystallized. The conductive layer C has excellent quantum bonding effect, mitigating the deterioration of superconductivity of the crystal grain boundary, while current flows easily along the surface of the base material A, and the critical current density is improved.



D1

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-282932

(43)公開日 平成5年(1993)10月29日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 12/06	Z A A	8936-5G		
C 0 1 G 1/00	Z A A S			
C 3 0 B 29/22	5 0 1 K	7821-4G		
H 0 1 B 13/00	5 6 5 D	8936-5G		
H 0 1 L 39/24	Z A A B	8728-4M		

審査請求 未請求 請求項の数3(全10頁)

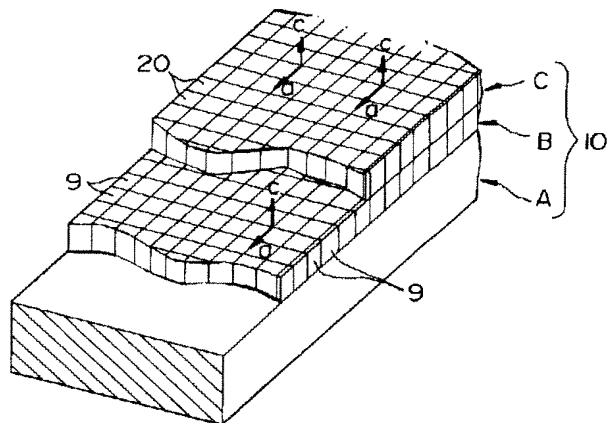
(21)出願番号	特願平4-81155	(71)出願人	000005186 株式会社フジクラ 東京都江東区木場1丁目5番1号
(22)出願日	平成4年(1992)4月2日	(71)出願人	000213297 中部電力株式会社 愛知県名古屋市東区東新町1番地
		(72)発明者	青木 伸哉 東京都江東区木場一丁目5番1号 藤倉電 線株式会社内
		(72)発明者	山口 太一 東京都江東区木場一丁目5番1号 藤倉電 線株式会社内
		(74)代理人	弁理士 志賀 正武 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化物超電導導体およびその製造方法

(57)【要約】

【構成】 基材とこの基材の成膜面上に形成された多結晶薄膜とこの多結晶薄膜上に形成された酸化物超電導層とを具備してなる酸化物超電導導体において、前記多結晶薄膜が立方晶系の多結晶薄膜であり、基材の成膜面と平行な面に沿う各結晶粒の同一結晶軸が構成する粒界傾角が30度以下に形成されてなり、かつ前記酸化物超電導層が、化学気相成長法により形成された多結晶薄膜であり、各結晶粒が前記結晶薄膜の結晶配向に整合されて形成された酸化物超電導導体。

【効果】 酸化物超電導層の結晶軸の配向性が揃えられ、そのc軸が成膜面と直角に向いて並び、成膜面に沿う方向に電流が流れ易いa軸またはb軸が向いた構造となり、臨界電流密度(J_c)が向上する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材とこの基材の成膜面上に形成された多結晶薄膜とこの多結晶薄膜上に形成された酸化物超電導層とを具備してなる酸化物超電導体において、前記多結晶薄膜が、基材の成膜面上に形成された多数の結晶粒を結晶粒界を介して結合してなる立方晶系の多結晶薄膜であり、基材の成膜面と平行な面に沿う各結晶粒の同一結晶軸が構成する粒界傾角が30度以下に形成されており、かつ前記酸化物超電導層が、化学気相成長法により形成された多数の結晶粒を結晶粒界を介して結合してなる多結晶薄膜であり、各結晶粒が前記結晶薄膜の結晶配向に整合されて形成されてなることを特徴とする酸化物超電導体。

【請求項2】 前記請求項1記載の多結晶薄膜が安定化ジルコニアの薄膜であることを特徴とする酸化物超電導体。

【請求項3】 基材の成膜面上に多結晶薄膜を形成し、次いで該多結晶薄膜上に酸化物超電導層を形成する酸化物超電導体の製造方法において、基材の成膜面上に多結晶薄膜を成膜する際に、イオンビームを基材の成膜面に対して斜めに照射しつつスパッタ粒子を堆積させて多結晶薄膜を形成し、この多結晶薄膜上に化学気相成長法を用いて酸化物超電導層を形成することを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は超電導コイルや電力輸送用超電導線、超電導デバイス、超電導膜材などの種々の超電導利用機器に適用される酸化物超電導体に係り、特に臨界電流密度の向上を図った酸化物超電導体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年になって発見された酸化物超電導体は、液体窒素温度（約77K）を超える臨界温度を示す優れた超電導体であるが、現在、この種の酸化物超電導体を実用的な超電導体として使用するためには、種々の解決すべき問題点が存在している。その問題点の1つが、酸化物超電導体の臨界電流密度が低いという問題である。

【0003】前記酸化物超電導体の臨界電流密度が低いという問題は、酸化物超電導体の結晶自体に電気的な異方性が存在することが大きな原因となっており、特に酸化物超電導体はその結晶軸のa軸方向とb軸方向には電気を通し易いが、c軸方向には電気を通し難いことが知られている。このような観点から酸化物超電導体を基材上に形成してこれを超電導体として使用するためには、基材上に結晶配向性の良好な状態で緻密な超電導体を形成し、しかも、電気を流そうとする方向に酸化物超電導体の結晶のa軸あるいはb軸を配向させ、その他の方向に酸化物超電導体のc軸を配向させる必要がある。

【0004】従来、基板や金属テープなどの基材上に結晶配向性の良好な酸化物超電導層を形成するために種々の手段が試みられてきた。その1つの方法として、酸化物超電導体と結晶構造の類似したMgOあるいはSrTiO₃などの単結晶基材を用い、これらの単結晶基材上にスパッタリングなどの成膜法により酸化物超電導層を形成する方法が実施されている。

【0005】前記MgOあるいはSrTiO₃の単結晶基材を用いてスパッタリングなどの成膜法を行えば、酸化物超電導層の結晶が単結晶基材の結晶を基に結晶成長するために、その結晶配向性を良好にすることが可能であり、これらの単結晶基材上に形成された酸化物超電導層は、数十万～数百万A/cm²程度の十分に高い臨界電流密度を発揮することが知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、酸化物超電導体を導電体として使用するためには、テープ状などの長尺の基材上に結晶配向性の良好な酸化物超電導層を形成する必要がある。ところが、金属テープなどの基材上に酸化物超電導層を直接形成すると、金属テープ自体が多結晶体でその結晶構造も酸化物超電導体と大きく異なるために、結晶配向性の良好な酸化物超電導層は到底形成できないものである。しかも、酸化物超電導層を形成する際に行なう熱処理によって金属テープと酸化物超電導層との間で拡散反応が生じて酸化物超電導層の結晶構造が崩れ、超電導特性が劣化する問題がある。

【0007】そこで従来、金属テープなどの基材上に、スパッタ装置を用いてMgOやSrTiO₃などの中間層を被覆し、この中間層上に酸化物超電導層を形成することが行われている。ところがこの種の中間層上にスパッタ法や化学気相成長法（CVD法）により形成した酸化物超電導層は、単結晶基材上に形成された酸化物超電導層よりもかなり低い臨界電流密度（例えば数千～1万A/cm²程度）しか示さないという問題があった。これは、以下に説明する理由によるものと考えられる。

【0008】図5および図6は、金属テープ1や金属ワイヤ2などの基材上にスパッタ装置により中間層3を形成し、さらにこの中間層3上に酸化物超電導層4を形成した酸化物超電導体の構造を示すものである。これらの図に示す構造において、酸化物超電導層4は多結晶状態であり、多数の結晶粒5が無秩序に結合した状態となっている。

【0009】このように酸化物超電導層の結晶粒毎に、その結晶軸（a軸、b軸、c軸）の向きが無秩序になると、結晶配向性の乱れた結晶粒界において超電導状態の量子的結合性が失われる結果、超電導特性、特に臨界電流密度の低下を引き起こすものと思われる。また、前記酸化物超電導層4がその結晶軸が配向していない多結晶状態となるのは、その下に形成された中間層3の各結晶軸が配向していない多結晶状態であるために、酸化物超

電導層4を成膜する場合に、中間層3の結晶に整合するように酸化物超電導層4が成長するためであると思われる。

【0010】本発明は前記課題に鑑みてなされたもので、基材の成膜面に対して直角向きに結晶軸のc軸を配向させることができると同時に、成膜面と平行な面に沿って結晶軸のa軸およびb軸をも揃えることができ、結晶配向性に優れた酸化物超電導層を備えた酸化物超電導体の提供を目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は前記課題を解決するために、基材とこの基材の成膜面上に形成された多結晶薄膜とこの多結晶薄膜上に形成された酸化物超電導層とを具備してなる酸化物超電導体において、前記多結晶薄膜が、基材の成膜面上に形成された多数の結晶粒を結晶粒界を介して結合してなる立方晶系の多結晶薄膜であり、基材の成膜面と平行な面に沿う各結晶粒の同一結晶軸が構成する粒界傾角が30度以下に形成されてなり、かつ前記酸化物超電導層が、化学気相成長法により形成された多数の結晶粒を結晶粒界を介して結合してなる多結晶薄膜であり、各結晶粒が前記結晶薄膜の結晶配向に整合されて形成されてなることを特徴とする酸化物超電導体を提供する。

【0012】請求項2記載の発明は前記課題を解決するために、請求項1記載の多結晶薄膜を安定化ジルコニアの薄膜としたものである。

【0013】請求項3記載の発明は前記課題を解決するために、基材の成膜面上に多結晶薄膜を形成し、次いで該多結晶薄膜上に酸化物超電導層を形成する酸化物超電導体の製造方法において、基材の成膜面上に多結晶薄膜を成膜する際に、イオンビームを基材の成膜面に対して斜めに照射しつつスパッタ粒子を堆積させて多結晶薄膜を形成し、この多結晶薄膜上に化学気相成長法を用いて酸化物超電導層を形成するものである。

【0014】

【作用】本発明で用いられる多結晶薄膜にあつては、X線の入射方向と回折X線の計測用カウンターとのなす角度を一定値($2\theta = 58.7^\circ$)に保持してX線照射しつつ多結晶薄膜を回転させて得られる(311)面の回折ピークが多結晶薄膜の回転に伴って90度おきに表われる。これは、基材成膜面内における(011)ピークに相当しており、多結晶薄膜が面内配向していることを意味する。即ち、X線が照射された多結晶薄膜において、立方晶の各結晶粒の結晶軸のa軸どうしおよびb軸どうしがそれぞれ配向している。また、多結晶薄膜を回転させて得られる回折ピークにあつては、0~30度までは回折ピークが表われるが、45度では消失する。よって多結晶薄膜を構成する結晶粒の結晶軸は成膜面に平行な面に沿って面内配向している。

【0015】また、スパッタリングによりターゲットか

ら叩き出した構成粒子を基材の成膜面に堆積する際に、斜め方向からイオンを同時に照射するので、構成粒子が効率的に活性化される結果、基材の成膜面に対してc軸配向性に加えてa軸配向性とb軸配向性も向上する。その結果、結晶粒界が多数形成された多結晶薄膜であっても、結晶粒ごとのa軸配向性とb軸配向性とc軸配向性のいずれもが良好になり、膜質の向上した多結晶薄膜が得られる。よってこの多結晶薄膜上に成膜法で酸化物超電導層を形成するならば、酸化物超電導層が多結晶薄膜に沿って結晶成長する結果、酸化物超電導層もa軸配向性とb軸配向性とc軸配向性の良好なものが得られる。

【0016】また、前記のような配向性の良好な多結晶薄膜を形成するには、イオンの照射角度を45度にするのが最も好ましい。よって角度調整機構を作動させてイオンの照射角度を好適な角度に調整することで、配向性の良好な多結晶薄膜が得られ、結果的に配向性の良好な酸化物超電導層が生成する。

【0017】

【実施例】以下、図面を参照して本発明の実施例について説明する。図1は本発明に係る酸化物超電導体の一実施例を示すものであり、本実施例の酸化物超電導体10は、板状の基材Aと、この基材Aの上面に形成された多結晶薄膜Bと、多結晶薄膜Bの上面に、CVD法によって形成された酸化物超電導層Cとからなっている。

【0018】基材Aは、例えば板材、線材、テープ材などの種々の形状のもので、基材Aは、白金、ステンレス鋼、銅、ハステロイなどの金属材料や合金、あるいは、各種ガラスあるいは各種セラミックスなどからなるものである。

【0019】多結晶薄膜Bは、立方晶系の結晶構造を有する微細な結晶粒9が、多数、結晶粒界を介して接合一体化されてなり、各結晶粒9の結晶軸のc軸は基材Aの上面(成膜面)に対して直角に向けられ、各結晶粒9の結晶軸のa軸どうしおよびb軸どうしは、互いに同一方向に向けられて面内配向されている。また、各結晶粒9のc軸が基材Aの(上面)成膜面に対して直角に配向されている。多結晶薄膜Bの各結晶粒9のa軸(あるいはb軸)どうしは、図2に示すようにそれらのなす角度(図2に示す粒界傾角K)を30度以内に於て接合一体化されている。

【0020】酸化物超電導層Cは、多結晶薄膜Bの上面に被覆されたものであり、その結晶軸のc軸は多結晶薄膜Bの上面に対して直角に配向され、その結晶軸のa軸とb軸は先に説明した多結晶薄膜Bと同様に基材上面と平行な面に沿って面内配向している。この酸化物超電導層を構成する酸化物超電導体は、 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 、 $Y_2Ba_4Cu_8O_x$ 、 $Y_3Ba_3Cu_6O_x$ なる組成、あるいは $(Bi, Pb)_2Ca_2Sr_2Cu_3O_x$ 、 $(Bi, Pb)_2Ca_2Sr_3Cu_4O_x$ なる組成、または、 $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ 、 $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ 、 Tl_1Ba_2

10

20

30

40

50

$\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$ なる組成などに代表される臨界温度の高い酸化物超電導体である。

【0021】次に前記多結晶薄膜を製造する装置について説明する。図3は多結晶薄膜Bを基材上に形成する装置の一例を示すものであり、この例の装置は、スパッタ装置にイオンビームアシスト用のイオン源を設けた構成となっている。

【0022】本例の装置は、基材Aを水平に保持する基材ホルダ11と、この基材ホルダ11の斜め上方に所定間隔をもって対向配置された板状のターゲット12と、前記基材ホルダ11の斜め上方に所定間隔をもって対向され、かつ、ターゲット12と離間して配置されたイオン源13と、前記ターゲット12の下方においてターゲット12の下面に向けて配置されたスパッタビーム照射装置14を主体として構成されている。また、図中符号15は、ターゲット12を保持したターゲットホルダを示している。

【0023】また、本実施例の装置は図示略の真空容器に収納されていて、基材Aの周囲を真空雰囲気中に保持できるようにになっている。更に前記真空容器には、ガスボンベなどの雰囲気ガス供給源が接続されていて、真空容器の内部を真空などの低圧状態で、かつ、アルゴンガスあるいはその他の不活性ガス雰囲気または酸素を含む不活性ガス雰囲気中にすることができるようになっている。

【0024】なお、基材Aとして長尺の金属テープ（ハステロイ製あるいはステンレス製などのテープ）を用いる場合は、真空容器の内部に金属テープの送出装置と巻取装置を設け、送出装置から連続的に基材ホルダ11に基材Aを送り出し、続いて巻取装置で巻き取ることでテープ状の基材上に多結晶薄膜を連続成膜することができるよう構成することが好ましい。

【0025】前記基材ホルダ11は内部に加熱ヒータを備え、基材ホルダ11の上に位置された基材Aを所要の温度に加熱できるようにになっている。また、基材ホルダ11の底部には角度調整機構Dが付設されている。この角度調整機構Dは、基材ホルダ11の底部に接合された上部支持板5と、この上部支持板5にピン結合された下部支持板6と、この下部支持板6を支持する基台7を主体として構成されている。前記上部支持板5と下部支持板6とはピン結合部分を介して互いに回動自在に構成されており、基材ホルダ11の水平角度を調整できるようになっている。なお、本実施例では基材ホルダ11の角度を調整する角度調整機構Dを設けたが、イオンの照射角度を調整するようにしても良い。また、角度調整機構は本実施例の構成に限るものではなく、種々の構成のものを採用することができるのは勿論である。従って例えば、傾斜角度の異なる基材ホルダ11を数種類用意してそれぞれ角度毎に使いわけても良い。

【0026】前記ターゲット12は、目的とする多結晶薄膜を形成するためのものであり、目的の組成の多結晶

薄膜と同一組成あるいは近似組成のものなどを用いる。ターゲット12として具体的には、 MgO あるいは Y_2O_3 で安定化したジルコニア（YSZ）、 MgO 、 SrTiO_3 などを用いるがこれに限るものではなく、形成しようとする多結晶薄膜に見合うターゲットを用いれば良い。

【0027】前記イオン源13は、容器の内部に、蒸発源を収納し、蒸発源の近傍に引き出し電極を備えて構成されている。そして、前記蒸発源から発生した原子または分子の一部をイオン化し、そのイオン化した粒子を引き出し電極で発生させた電界で制御してイオンビームとして照射する装置である。粒子をイオン化するには直流放電方式、高周波励起方式、フィラメント式、クラスターイオンビーム方式などの種々のものがある。フィラメント式はタングステン製のフィラメントに通電加熱して熱電子を発生させ、高真空中で蒸発粒子と衝突させてイオン化する方法である。また、クラスターイオンビーム方式は、原料を入れたるつぼの開口部に設けられたノズルから真空中に出てくる集合分子のクラスターを熱電子で衝撃してイオン化して放射するものである。本実施例においては、図4に示す構成の内部構造のイオン源13を用いる。このイオン源13は、筒状の容器16の内部に、引出電極17とフィラメント18とArガスなどの導入管19とを備えて構成され、容器16の先端からイオンをビーム状に平行に照射できるものである。

【0028】前記イオン源13は、図1に示すようにその中心軸Sを基材Aの上面（成膜面）に対して傾斜角度 θ でもって傾斜させて対向されている。この傾斜角度 θ は4角度調整機構Dをイオン源13に取り付けてイオン源13の傾斜角度を調整し30～60度の範囲が好ましいが、特に45度前後が好ましい。従ってイオン源13は基材Aの上面に対して傾斜角 θ でもってイオンを照射できるように配置されている。なお、イオン源13によって基材Aに照射するイオンは、 He^+ 、 Ar^+ 、 Xe^+ 、 Kr^+ などの不活性ガスのイオン、あるいは、これらに酸素ガスを添加した混合ガスでも良い。

【0029】前記スパッタビーム照射装置14は、イオン源13と同等の構成をなし、ターゲット12に対してイオンを照射してターゲット12の構成粒子を叩き出すことができるものである。なお、本発明装置ではターゲット13の構成粒子を叩き出すことができることが重要であるので、ターゲット12に高周波コイルなどで電圧を印可してターゲット12の構成粒子を叩き出し可能なように構成し、スパッタビーム照射装置14を省略しても良い。

【0030】次に酸化物超電導層Cを成膜するCVD装置について説明する。図5は酸化物超電導層を形成するのに好適なCVD装置の一例を示すものである。このCVD装置は、反応チャンバ21と、酸化物超電導体を構成する元素の化合物原料の気化ガスを供給する複数の気

化器22,23,24と、各気化器からの気化ガスを集合するガス集合部25と、このガス集合部25からの混合ガスと、酸素ガスとを混合して反応チャンバ21内に供給するガス混合室26とを主な構成要素として備えて構成されている。各気化器22,23,24には、マスフローコントローラ27,28,29を介してArガスの供給路30が接続され、各気化器内にArガスを供給可能な構成になっている。

【0031】反応チャンバ9は排気装置(図示略)に接続されており、チャンバ内の残ガスを排気する構成となっている。また反応チャンバ9内には、基材加熱用のヒータ22が配設され、反応チャンバ9内に送り込まれる中間層形成基材8を加熱するようになっている。

【0032】各気化器22,23,24は、それらの内部に収容された酸化物超電導体の構成元素を含むCVD原料化合物31,32,33が収容される。また、各気化器22,23,24には、各CVD原料化合物を加熱気化させるための加熱手段が設けられている。これらCVD原料化合物としては、例えばY-Ba-Cu-O系の酸化物超電導体の作製では、Y-ビス-2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート(略称:Y(DPM)₂)やBa-ビス-2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート(略称:Ba(DPM)₂)やCu-ビス-2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート(略称:Cu(DPM)₂)などの金属錯体が好適に用いられる。

【0033】次に図3に示す装置を用いて基材A上にYSZの多結晶薄膜Bを形成し、その後に酸化物超電導層Cを形成する場合について説明する。基材A上に多結晶薄膜を形成するには、YSZのターゲットを用いるとともに、角度調整機構Dを調節してイオン源13から照射されるイオンを基材ホルダ11の上面に45度前後の角度で照射できるようにする。次に基材Aを収納している容器の内部を真空引きして減圧雰囲気とする。そして、イオン源13とスパッタビーム照射装置14を作動させる。

【0034】スパッタビーム照射装置14からターゲット12にイオンを照射すると、ターゲット12の構成粒子が叩き出されて基材A上に飛来する。そして、基材A上に、ターゲット12から叩き出した構成粒子を堆積させると同時に、イオン源13からArイオンと酸素イオンの混合イオンを照射する。このイオン照射する際の照射角度 θ は、45度が最も好ましく、40~60度の範囲ならば好適である。ここで θ を90度とすると、多結晶薄膜のc軸は基材Aの成膜面に対して直角に配向するものの、基材Aの成膜面上に(111)面が立つので好ましくない。また、 θ を30度とすると、多結晶薄膜はc軸配向すらしくなくなる。前記のような好ましい範囲の角度でイオン照射するならば多結晶薄膜の結晶の(100)面が立つようになる。

【0035】このような照射角度でイオン照射を行ない

ながらスパッタリングを行なうことで、基材A上に形成されるYSZの多結晶薄膜の結晶軸のa軸とb軸とを配向させることができるが、これは、堆積されている途中のスパッタ粒子が適切な角度でイオン照射されたことにより効率的に活性化された結果によるものと思われる。

【0036】前記のように、基材Aの成膜面上にYSZの多結晶薄膜Bを形成したならば、この多結晶薄膜B上に酸化物超電導層Cを形成する。酸化物超電導層Cを多結晶薄膜B上に形成するには図5に示すCVD装置を使用する。

【0037】多結晶薄膜Bが形成された基材Aを送出側ローラに取付け、その一端を反応チャンバ21内を通して巻取側ローラに固定する。そして各気化器22,23,24内部の温度を、それらに収容された各原料化合物31,32,33の気化温度以上まで加熱するとともに、反応チャンバ21内のヒータ34によって基材Aを加熱する。次に、各気化器22,23,24内に、Arガス供給路30からArガスを供給するとともに、ガス混合室26に接続された酸素ガス供給路35から酸素ガスを送り込み、各気化器22,23,24からArをキャリアガスとして供給される原料化合物の気化ガスと混合して反応チャンバ21内に導入する。この時反応チャンバ21内は排気されている。

【0038】反応チャンバ21内に導入された各原料化合物の気化ガスと酸素ガスとは、加熱された基材A表面部で化学反応し、酸化物超電導粒子が生成し、それが基材Aの多結晶薄膜Bの表面に堆積する。ここで酸化物超電導粒子の堆積の際に多結晶薄膜Bが予めc軸配向し、a軸とb軸でも配向しているので、多結晶薄膜B上に形成される酸化物超電導層Cの結晶のc軸とa軸とb軸も多結晶薄膜Bに整合するように成長して結晶化する。これによって結晶配向性の良好な酸化物超電導層Cが得られる。

【0039】前記多結晶薄膜B上に形成された酸化物超電導層Cは、多結晶状態となるが、この酸化物超電導層Cの結晶粒の1つ1つにおいては、図1に示すように基材Aの厚さ方向に電気を流しにくいc軸が配向し、基材Aの長手方向にa軸どうしあるいはb軸どうしが配向している。従って得られた酸化物超電導層は結晶粒界における量子的結合性に優れ、結晶粒界における超電導特性の劣化が少ないので、基材Aの面方向に電気を流し易く、臨界電流密度の優れたものが得られる。

【0040】(製造例)図3に示す構成の装置を使用し、この装置を収納した容器内部を真空ポンプで真空引きして 3.0×10^{-4} トールに減圧した。基材は、幅10mm、厚さ0.5mm、長さ10cmの Hastelloy C 276 テープを使用した。ターゲットはYSZ(安定化ジルコニア)製のものを、スパッタ電圧1000V、スパッタ電流100mA、イオン源のビームの照射角度を45度あるいは90度に設定し、イオン源のアシスト電圧を300V、500V、700Vにそれぞれ設

10

20

30

40

50

定するとともに、イオン源の電流を15～50mAにそれぞれ設定して基材上にスパッタリングと同時にイオン照射を行なって厚さ0.3μmの膜状のYSZ層を形成した。

【0041】得られた各YSZの多結晶薄膜についてCuKα線を用いたθ-2θ法によるX線回折試験を行なった。図6～図8は、イオン源の入射角45度でイオンビーム電圧とイオンビーム電流を適宜変更して測定した試料の回折強さを示す図である。図6～図8に示す結果から、YSZの(200)面あるいは(400)面のピークが認められ、YSZの多結晶薄膜の(100)面が10 基材表面と平行な面に沿って配向しているものと推定することができ、YSZの多結晶薄膜がそのC軸を基材上面に垂直に配向させて形成されていることが判明した。なお、図6～図8に示された各ピークの大きさの比較から、ビーム電流が多く、ビーム電圧が小さい方が、即ち、イオンを低い速度で大量に照射した方が多結晶薄膜のc軸配向性を向上できることが判明した。

【0042】図9～図11は、イオン源の入射角度90度でイオンビーム電圧とイオンビーム電流を適宜変更して測定した試料の回折強さを示す図である。図9～図11に示す結果から、イオン源の入射角度を90度に設定してもc軸配向性に関しては十分な配向性が認められた。

【0043】次に、前記のようにc軸配向された試料において、YSZ多結晶薄膜のa軸あるいはb軸が配向しているか否かを測定した。その測定のためには、図12に示すように、基材A上に形成されたYSZの多結晶薄膜にX線を角度θで照射するとともに、入射X線を含む鉛直面において、入射X線に対して2θ(58.7度) 30 の角度の位置にX線カウンター40を設置し、入射X線を含む鉛直面に対する水平角度φの値を適宜変更して、即ち、基材Aを図11において矢印に示すように回転角φだけ回転させることにより得られる回折強さを測定することにより多結晶薄膜Bのa軸どうしまたはb軸どうしの配向性を計測した。その結果を図13と図14に示す。

【0044】図13に示すようにイオンビームの入射角度を45度に設定して製造した試料の場合、回折ピークが表われず、φを90度と0度とした場合、即ち、回転角φに対して90度おきにYSZの(311)面のピークが現われている。これは、基板面内におけるYSZの(011)ピークに相当しており、YSZ多結晶薄膜のa軸どうしまたはb軸どうしが配向していることが明らかになった。これに対し、図14に示すように、イオンビーム入射角度を90度に設定して製造した試料の場合、特別なピークが見られず、a軸とb軸の方向は無秩序になっていることが判明した。

【0045】以上の結果から前記装置によって製造された試料の多結晶薄膜は、c軸配向は勿論、a軸どうし、

および、b軸どうしも配向していることが明らかになった。よって配向性に優れたYSZなどの多結晶薄膜を製造できることが明らかになった。

【0046】一方、図15は、図13で用いたYSZ多結晶薄膜の試料を用い、この試料の多結晶層の各結晶粒における結晶配向性を試験した結果を示す。この試験では、図12を基に先に説明した方法でX線回折を行なう場合、φの角度を-10度～45度まで5度刻みの値に設定した際の回折ピークを測定したものである。図15に示す結果から、得られたYSZの多結晶薄膜の回折ピークは、粒界傾角30度以内では表われるが、45度では消失していることが明らかである。従って、得られた多結晶薄膜の結晶粒の粒界傾角は、30度以内に収まっていることが判明し、良好な配向性を有することが明らかになった。

【0047】次に、前記多結晶薄膜上に図5に示す構成のCVD装置を用いて酸化物超電導層を形成した。CVD原料化合物として、Y(DPM)₃、Ba(DPM)₂、Cu(DPM)₂を用い、これらを収容する気化器の加熱温度とArガス(キャリアガス)流量を調整して各気化ガスの供給比率をY:Ba:Cu=1:2:3(モル比)となるように調整し、減圧下でCVD成膜を行った。

【0048】このようにして得られた酸化物超電導体を冷却し、臨界温度と臨界電流密度の測定を行なった結果、臨界温度=90K、臨界電流密度=10⁵A/cmを示し、極めて優秀な超電導特性を発揮することを確認できた。

【0049】図16は、多結晶薄膜を製造するための装置の他の例を示すものである。この例の装置において図3に記載した装置と同等の構成部分には同一符号を付してそれらの説明を省略する。この例の装置において図3に示す装置と異っているのは、ターゲット12を3個設け、スパッタビーム照射装置14を3個設け、基材Aとターゲット12に高周波電源39を接続した点である。

【0050】この例の装置では、3個のターゲット12、12、12から、それぞれ別種の粒子を叩き出して基材A上に堆積させて複合膜を形成することができるので、より複雑な組成の多結晶膜でも製造できる特徴がある。また、高周波電源39を作動させてターゲット12からスパッタすることもできる。この例の装置を用いて前記方法を実施する場合も図3に示す装置の場合と同様に配向性に優れた多結晶薄膜を得ることができる。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように本発明の酸化物超電導体は、基材上に多結晶薄膜を形成し、その上にCVD法によって酸化物超電導層を形成している。前記多結晶薄膜は、それを回転させて得られるX線回折の回折ピークが90度おきに出現するので、多結晶薄膜を構成する結晶粒の面内配向性が良好であり、その上に結晶配向

11

性の良好な酸化物超電導層が形成されていることになる。また、本発明で用いる多結晶薄膜は、結晶粒のa軸どうしあるいはb軸どうしの粒界傾角が30度以内であるので、a軸どうしあるいはb軸どうしの結晶配向性に優れるものである。よってその上に形成される酸化物超電導層もa軸どうしあるいはb軸どうしが配向する結果、臨界電流密度の高い酸化物超電導体を得ることができる。

【0052】更に、スパッタリングによりターゲットから叩き出した構成粒子を基材の成膜面に堆積する際に斜め方向から所定の角度でイオンビームを照射するので、構成粒子を効率的に活性化できる結果、基材の成膜面に対して多結晶薄膜のc軸配向性に加えてa軸配向性とb軸配向性も向上させることができる。よって本発明を実施することで、結晶粒界が多数形成された多結晶薄膜であっても、結晶粒ごとのa軸配向性とb軸配向性とc軸配向性のいずれもが良好になっている多結晶薄膜を形成することができ、その多結晶薄膜を基本としてCVD法によって結晶配向性の良好な酸化物超電導層を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の酸化物超電導体の一実施例を示す構成図である。

【図2】図2は図1に示す酸化物超電導体の多結晶薄膜の結晶粒を示す拡大平面図である。

【図3】図3は基材上に多結晶薄膜を製造する装置の一例を示す構成図である。

【図4】図4は図3に示す装置のイオン源の一例を示す断面図である。

【図5】図5は多結晶薄膜上に酸化物超電導層を形成するためのCVD装置の一例を示す構成図である。

12

【図6】図6はビーム電圧300Vで製造した多結晶薄膜のX線回折結果を示すグラフである。

【図7】図7はビーム電圧500Vで製造した多結晶薄膜のX線回折結果を示すグラフである。

【図8】図8はビーム電圧700Vで製造した多結晶薄膜のX線回折結果を示すグラフである。

【図9】図9はビーム電圧300Vで製造した比較試料のX線回折結果を示すグラフである。

【図10】図10はビーム電圧500Vで製造した比較試料のX線回折結果を示すグラフである。

【図11】図11はビーム電圧700Vで製造した比較試料のX線回折結果を示すグラフである。

【図12】図12は多結晶薄膜のa軸およびb軸配向性を調べるために行なった試験を説明するための構成図である。

【図13】図13は製造された多結晶薄膜の(311)面の回折ピークを示すグラフである。

【図14】図14は製造された多結晶薄膜の(311)面の回折ピークを示すグラフである。

【図15】図15は得られた多結晶薄膜の回転角度5度毎の回折ピークを示すグラフである。

【図16】図16は本発明装置の他の実施例を示す構成図である。

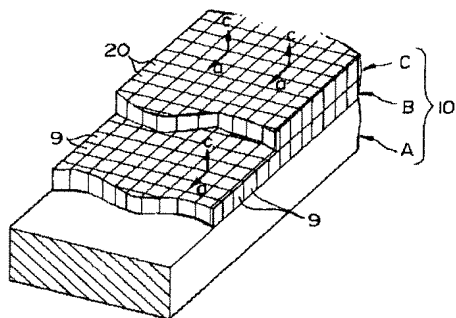
【図17】図17は従来の装置で製造された多結晶薄膜を示す斜視図である。

【図18】図18は従来の多結晶薄膜の別の例を示す斜視図である。

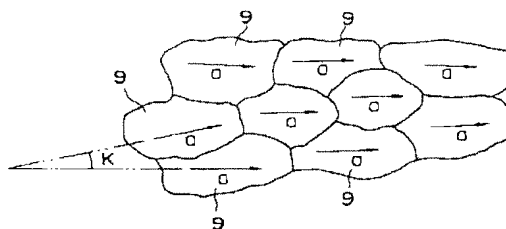
【符号の説明】

A…基材、B…多結晶薄膜、C…酸化物超電導層、9…結晶粒、10…酸化物超電導体、20…結晶粒。

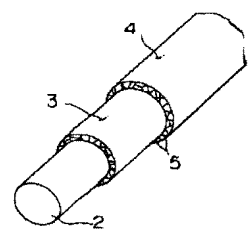
【図1】



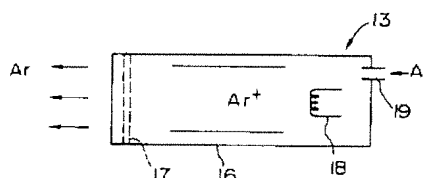
【図2】



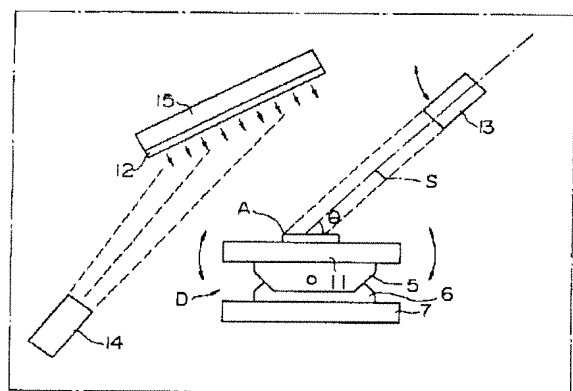
【図18】



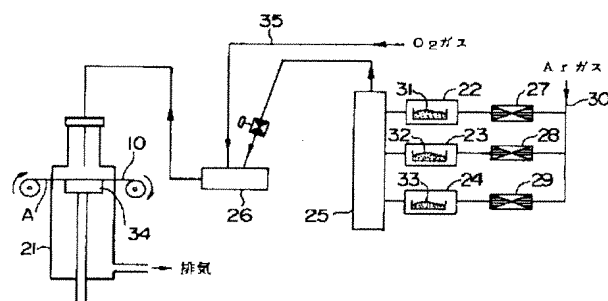
【図4】



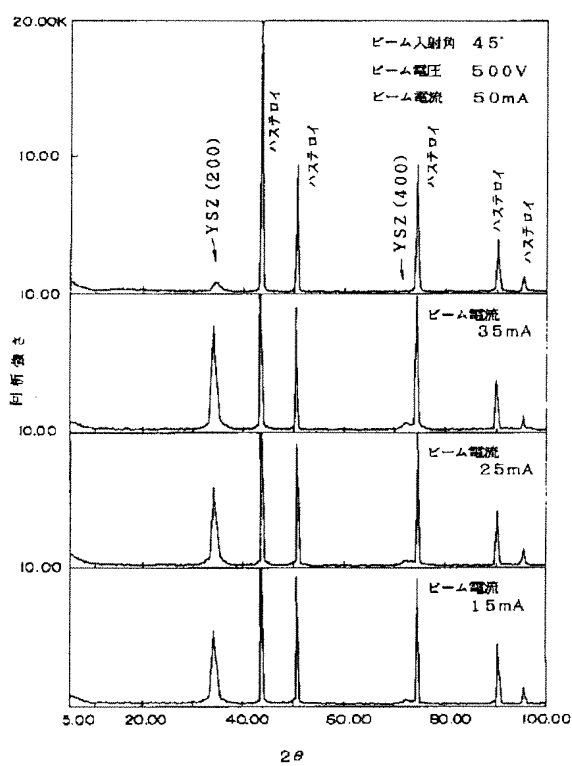
【図3】



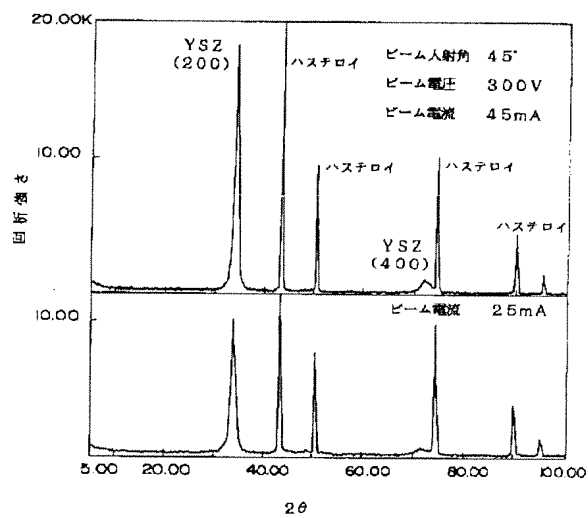
【図5】



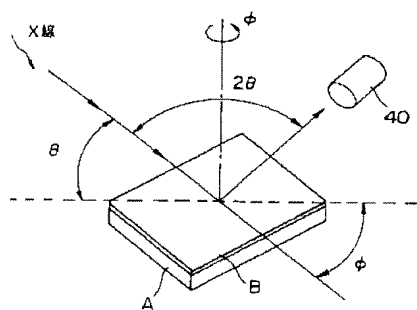
【図7】



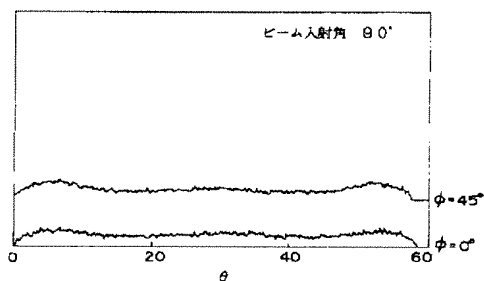
【図6】



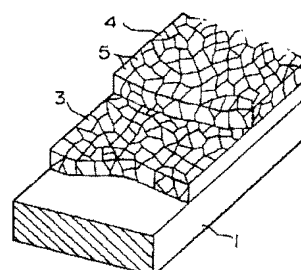
【図12】



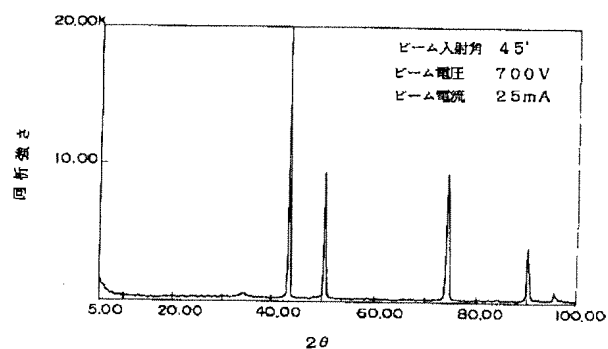
【図14】



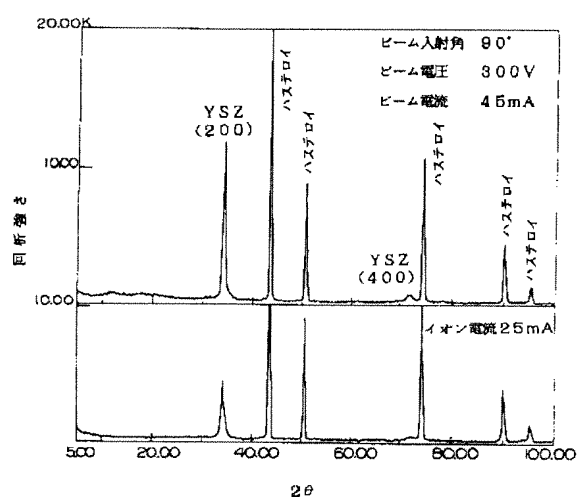
【図17】



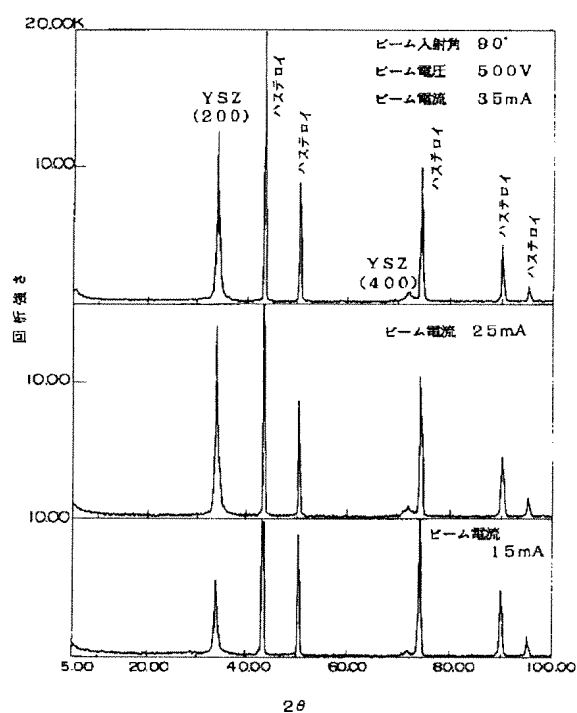
【図8】



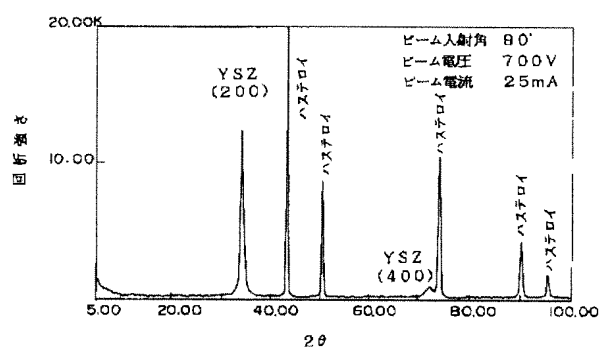
【図9】



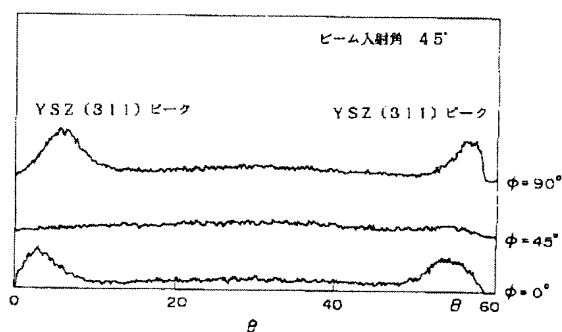
【図10】



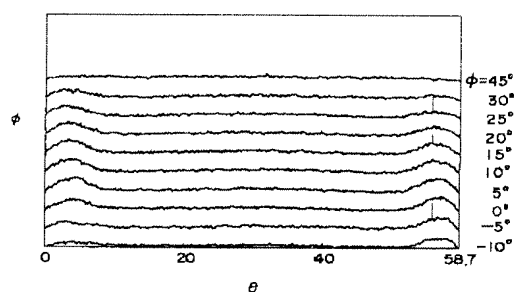
【図11】



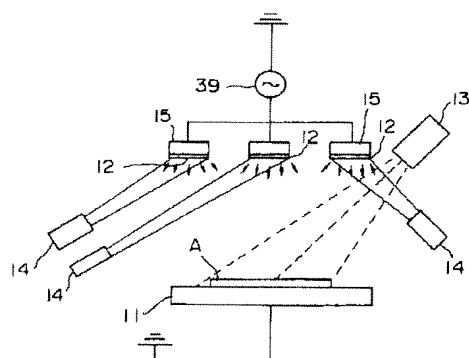
【図13】



【図15】



【図16】



フロントページの続き

(72)発明者 香川 昭
東京都江東区木場一丁目5番1号 藤倉電
線株式会社内

(72)発明者 飯島 康裕
東京都江東区木場一丁目5番1号 藤倉電
線株式会社内

(72)発明者 河野 宰
東京都江東区木場一丁目5番1号 藤倉電
線株式会社内

(72)発明者 長屋 重夫
愛知県名古屋市緑区大高町字北関山20番地
の1 中部電力株式会社電力技術研究所内

(72)発明者 井上 俊夫
愛知県名古屋市緑区大高町字北関山20番地
の1 中部電力株式会社電力技術研究所内